

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-057109

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
C30B 29/36
H01L 21/208
H01L 21/329
H01L 29/861

(21)Application number : 2000-242171

(71)Applicant : HOYA CORP

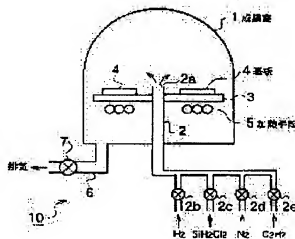
(22)Date of filing : 10.08.2000

(72)Inventor : NAGASAWA HIROYUKI

(54) SILICON CARBIDE-MANUFACTURING METHOD, SILICON CARBIDE, AND SEMICONDUCTOR DEVICE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide-manufacturing method that enables doping under improved controllability without restricting an impurity source, the concentration of dopant, the depth of a doping range, or the like, and can achieve manufacture under sufficient productivity, silicon carbide, and a semiconductor device.

SOLUTION: A unit process is repeated for 2000 times, thus forming a cubic silicon carbide film by the epitaxial growth on a substrate 4 (a silicon substrate). In the unit process, a single crystal silicon substrate 4 is installed on a plate 3 in a CVD device 10 for heating to 1200° C by a heating means 5, the inside of a film-formed chamber 1 is set to H₂ gas atmosphere, an SiH₂Cl₂ gas is supplied for five seconds (formation a silicon layer), the SiH₂Cl₂ gas is stopped for supply an N₂ gas for five seconds (N (donor) doping to the silicon layer), and the N₂ gas is stopped for supplying a C₂H₂ gas for five seconds (carbonization of the N-doped silicon layer).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 15.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3650727

[Date of registration] 25.02.2005

[Number of appeal against examiner's decision] 2004-010682

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
 H 0 1 L 21/205
 C 3 0 B 29/36
 H 0 1 L 21/208
 21/329
 29/861

F I テーマコード (参考)
 H 0 1 L 21/205 4 G 0 7 7
 C 3 0 B 29/36 A 5 F 0 4 5
 H 0 1 L 21/208 D 5 F 0 5 3
 29/91 B
 F

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-242171(P2000-242171)

(22) 出願日 平成12年8月10日 (2000.8.10)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 長澤 弘幸

東京都新宿区中落合2丁目7番5号ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 100091362

弁理士 阿仁屋 節雄 (外2名)

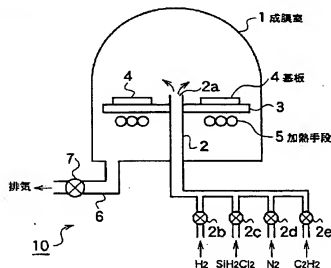
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物添加範囲の深さ制限等を受けることなく、高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を提供する。

【解決手段】 CVD装置10内のプレート3上に単結晶珪素基板4を設置し、加熱手段5によって1200℃に加熱し、成膜室1内をH₂ガス雰囲気にし、次いで、SiH₄:Cl₂ガスを5秒間供給し(珪素層の形成)、次に、SiH₄:Cl₂ガスを止めてN₂ガスを5秒間供給し(珪素層へのN(ドナー)添加)、次いで、N₂ガスを止めてC₂H₂ガスを5秒間供給する(N添加された珪素層の炭化)という、工程からなる単位工程を2000回繰り返して、基板4(珪素基板)上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素を形成する炭化珪素製造方法において、基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、前記珪素層にN、B、Al、Ga、In、P、As、Sb、Se、Zn、O、Au、V、Er、Ge、Feから選ばれた少なくとも1種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、

前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とする炭化珪素の製造方法。

【請求項2】 前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程を化学気相成長法を用いて基体上に薄膜をエピタキシャル成長をさせながら行い、前記珪素層形成工程における珪素原料としてシラン系又はジクロロシラン系ガスを用い、前記炭化工程における炭素原料として不飽和炭化水素ガスを用いることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項3】 前記珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項4】 前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項5】 前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項6】 前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程によって薄膜状の炭化珪素を形成する一連の単位工程を繰り返すことにより、目的の厚さの炭化珪素層を形成することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項7】 前記各単位工程において添加する不純物量を変えることによって、厚さ方向に不純物濃度が異なる炭化珪素層を形成することを特徴とする請求項6に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項8】 得られる炭化珪素の不純物濃度が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする請求項1～7に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項9】 得られる炭化珪素の厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 4 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項10】 前記基体は少なくともその表面が単結晶珪素、立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素で構成されており、前記基体表面に形成される炭化珪素が立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素であることを特徴とする請求

項1～9のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項11】 基体上に炭化珪素層を形成した後に、基体を除去してウエハ状の炭化珪素を形成することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項12】 単位工程における不純物添加工程で添加する不純物の種類を変えることによって炭化珪素層中にpn接合を設けることを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項13】 請求項1～12の炭化珪素製造方法によって製造された炭化珪素を種結晶に用いて気相成長法、昇華再結晶法、又は、液相成長法によって炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素製造方法。

【請求項14】 厚さ方向における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 4 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ である層領域を有する炭化珪素。

【請求項15】 請求項1～13に記載の製造法によって製造された炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置。

【請求項16】 請求項14に記載の炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイスの基板材料やセンサーとして、半導体製造装置の部材として、半導体素子製造工程におけるダミーウエハに用いられる炭化珪素薄膜やインゴットあるいは構造体として、太陽電池として、さらには、X線マスクとして用いることができる炭化珪素製造方法及び炭化珪素並びにこの炭化珪素を用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来技術】 炭化珪素は2.2 eV以上の広い禁帯幅を有する半導体であり、熱的、化学的、機械的にも安定な結晶である。また、熱伝導率も高いため、高周波、大電力、高温などの条件下での半導体素子材料としての応用が期待されている。

【0003】 炭化珪素の製造方法としては、加熱したコークス表面で珪素を反応させ、コークス表面に炭化珪素を析出させる方法（アチュエンソン）やアチュエンソン法により生成した炭化珪素を加熱して昇華させ、再結晶化させる方法（昇華法、改良レーリー法）、炭素つつばで珪素を融解させ、つつば内の浮遊炭素と珪素とを反応させつつ引き上げをおこなう液相成長法などが知られている。

【0004】 さらに高純度で結晶欠陥の少ない炭化珪素膜を得る方法としては、炭素源のガスと珪素源のガスを常圧または減圧雰囲気下熱的に反応させ、基板表面に析出させる化学的気相堆積法（CVD法）、基板表面に珪素源分子と炭素源分子とを交互に吸着させ、炭化珪素を基板の結晶性を引き継ぎつつエピタキシャル成長させる

原子層エピタキシー法（ALE法）が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、炭化珪素を半導体デバイスの材料として用いる場合、不純物の制御は極めて重要である。たとえば、ディスクリットタイプのパワー半導体デバイス（ショットキーバリアダイオード）のサブストレートとして炭化珪素を用いる場合、デバイスがオン状態の際の直列抵抗（オン抵抗）は素子内部での電力損失につながるため、極力低減しなければならぬ。このようなオン抵抗低減のため、サブストレートには最大 10^{-7} cm^3 の不純物添加が要求される。

【0006】一方、半導体デバイスの降伏電圧は、一般には不純物濃度の -0.5 乗に比例するため、デバイス内部において電界が集中する部分の不純物濃度は $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ 以下まで低減しなければならない。珪素を素材とした半導体デバイスを作製する場合には、不純物の添加法として熱拡散法が用いられる。熱拡散法とは、被添加基板表面に不純物を塗布、または被添加基板を不純物雰囲気中に曝しつつ、加熱することにより、所望の不純物を基板内部に拡散させることにより添加する方法である。しかしながら、炭化珪素中における不純物の拡散係数は珪素のそれと比べて著しく低く、半導体デバイスを作製できるほど（深さ $1 \mu\text{m}$ 以上、添加濃度範囲 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ ）不純物を添加することが不可能である。

【0007】炭化珪素に対して、このような広範囲にわたる不純物濃度を制御するため、炭化珪素にはイオン注入法による不純物添加が施される。しかしながら、イオン注入法は不純物添加の深さ分布が注入イオンの飛程に制限されるため、たとえば特表平11-503571号公報にあるように、炭化珪素の半導体層へのドーパント導入方法は、低温で半導体層へドーパントをイオン注入する工程において非晶質表面近接層を形成させるように実施し、この工程の後で表面近接層に続く半導体層の非注入層中にドーパントが拡散する高温での半導体層の焼鈍工程を実施しなければならない。しかも、本方法を用いたとしてもサブストレート全体への高濃度不純物添加は困難である。

【0008】また、注入イオンの電気的活性化が不十分であったり、イオン注入により炭化珪素内部に結晶欠陥が生じてしまうため、たとえば、特開平12-068225号公報に記載の発明のように炭素（C）原子を付加的にイオン注入することで、炭化珪素に注入したアクセプター原子の電気的活性化率を向上するとともに熱処理による拡散を抑制したり、特開平10-256173号公報にあるように、炭化珪素基板の珪素面上に SiO_2 からなるマスクを形成し、不純物元素として窒素をイオン注入した後に、珪素面に垂直な方向のイオン注入（チャネリング注入）および（0001）珪素面に垂直

な方向から 7° 傾斜した方向のイオン注入（ランダム注入）を行う必要がある。さらには、特開平11-121393号公報に述べられているように炭化ケイ素半導体にリン原子を高濃度でイオン注入する際に、そのイオン注入の温度が 1200°C 以上である炭化ケイ素半導体へのリン原子不純物をドーピングする方法をとらなければならない。

【0009】例えば、サブストレート全体にわたる不純物添加を実施する際には、炭化珪素形成と同時に不純物を添加する方法（in-situ ドーピング）も用いられるが、この際には添加する不純物源や濃度に制限が加えられる。例えば、特開平09-063968号公報に開示の発明においては、炭素と珪素を含んだガスを流すと同時にホウ素を含んだガスを流すことによりp型炭化珪素半導体層を気相成長する際に、結晶成長に寄与する炭素の供給量 Q_{C} と、結晶成長に寄与する珪素の供給量 Q_{Si} との間に、 $1 < Q_{\text{C}}/Q_{\text{Si}} < 5$ の関係を満たすことが要求されている。

【0010】また、形成されるp型炭化珪素半導体層においては、成分元素である炭素の原子密度 d_{C} と珪素の原子密度 d_{Si} との間に、 $1 < d_{\text{C}}/d_{\text{Si}} \leq 32/31$ の制限がある。または、特表平10-507734号公報に述べられているように、CVDプロセス又は昇華プロセスにおいて、炭化珪素単結晶のドーピングにその分子中で少なくとも1個のホウ素原子が少なくとも1個の炭素原子に化学的に結合されている有機ホウ素化合物を使用する際の有利な有機ホウ素化合物はトリアルキルホウ素である。

【0011】In-situ ドーピングによって不純物である窒素濃度を広範囲で変化させようとする場合、たとえばAppl. Phys. Lett. 65 (13), 26 (1994) に述べられているように、炭化珪素中において結晶格子の占有率がNとCの競合関係にあるCの濃度を変化させる方法も報告されているが、この場合、結晶格子位置に納まるN濃度がC濃度に対して敏感に変化するため、炭化珪素成長時の珪素源とC源の組成比を厳密に制御する必要が有り、本方法を量産化に適応することは困難である。

【0012】また、昇華再結晶法により不純物を導入する場合には、あらかじめ原料となる炭化珪素粉体と不純物源（A1, B等）を一定割合で混合し、これを昇華させて種結晶上に再結晶化させるが、昇華温度における不純物源の蒸気圧が炭化珪素の蒸気圧を大きく上回るため、炭化珪素成長初期には不純物濃度が高く、成長終了時には不純物源が揮発して無くなってしまったため、不純物濃度の低い炭化珪素が形成される。

【0013】このため、昇華再結晶法により形成した炭化珪素をスライスして炭化珪素基板を得ようとしても、基板間の不純物濃度ばらつき（抵抗率のばらつき）が大きくなり、安定したデバイス特性が得られない。ま

た、昇華再結晶法により成長される炭化珪素表面は必ずしも平坦でないため、急峻な p n 接合部や平滑な p n 接合部を得ることは難しい。

【0014】さらに、従来の気相成長法で炭化珪素を成長しつつ不純物を導入する場合 (in-situ ドーピング) には、炭化珪素成長と同時に不純物の取り込みが進行するため、たとえば、成長中に不純物原料を切り替えて p n 接合を得ようとしても、反応系中にある程度の不純物ガスが滞留するため、明確な (急峻な濃度勾配を有する) p n 接合を得ることができない。また、接合部近辺にはドナー不純物とアクセプター不純物の両者が存在するため、補償度が高くなり、接合における移動度を高めることが困難である。さらには、原料ガスの流れ等により面内の不純物濃度が不均一になってしまい、大面積にわたって面内の不純物濃度を均一にすることは困難である。そのため、厳密な不純物濃度の制御を行うことができず、歩留まり良く所望の不純物濃度分布を有する炭化珪素を得ることができなかった。

【0015】本発明は、上述の問題点を克服するためになされたものであり、不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物添加範囲の深さ制限等を受けることなく、直径 4 インチ以上の大面積にわたり高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決するための手段として、第 1 の手段は、基体上に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素を形成する炭化珪素製造方法において、基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、前記珪素層に N, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Fe から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とする炭化珪素の製造方法である。第 2 の手段は、前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程を化学気相成長法を用いて基体上に薄膜をエピタキシャル成長をさせながら行い、前記珪素層形成工程における珪素原料としてシリコン系又はクロロシリコン系ガスを用い、前記炭化工程における炭素原料として不飽和炭化水素ガスを用いることを特徴とする第 1 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 3 の手段は、前記珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする第 1 又は第 2 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 4 の手段は、前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする第 1 又は第 2 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 5 の手段は、前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを

同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うことを特徴とする第 1 又は第 2 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 6 の手段は、前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程によって薄膜状の炭化珪素を形成する一連の単位工程を繰り返すことにより、目的の厚さの炭化珪素層を形成することを特徴とする第 1 ～第 5 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 7 の手段は、前記各単位工程において添加する不純物量を変えることによって、厚さ方向に不純物濃度が異なる炭化珪素層を形成することを特徴とする第 6 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 8 の手段は、得られる炭化珪素の不純物濃度が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする第 1 ～第 7 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 9 の手段は、得られる炭化珪素の厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする第 1 ～第 8 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 10 の手段は、前記基体は少なくともその表面が単結晶珪素、立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素で構成されており、前記基体表面に形成される炭化珪素が立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素であることを特徴とする第 1 ～第 9 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 11 の手段は、基体上に炭化珪素層を形成した後に、基体を除去してウエハ状の炭化珪素を形成することを特徴とする第 1 ～第 10 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 12 の手段は、単位工程における不純物添加工程で添加する不純物の種類を変えることによって炭化珪素層中に p n 接合を設けることを第 6 ～第 11 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。第 13 の手段は、第 1 ～第 12 の手段にかかる炭化珪素製造方法によって製造された炭化珪素を種結晶に用いて気相成長法、昇華再結晶法、又は、液相成長法によって炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素製造方法である。第 14 の手段は、厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \sim 4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ である層領域を有する炭化珪素である。第 15 の手段は、第 1 ～第 13 の手段にかかる炭化珪素製造法によって製造された炭化珪素、又は、第 14 の手段にかかる炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置である。

【0017】 上述の第 1 ～第 5 の手段によれば、珪素に不純物を添加してからこれを炭化することにより、不純物を含む炭化珪素を形成していることから、炭化珪素に不純物を添加する従来の場合に比較して、所望の高い濃度の不純物を容易にかつ正確に添加することが可能になった。すなわち、一般的に、炭化珪素に添加できる不純物濃度は限られているのに対して、珪素には比較的高い濃度に不純物を添加できる。上記手段は、この点に着目した

もので、上記手段により、炭化珪素における不純物の拡散係数と固溶度の境界を超えた高濃度の不純物添加が実現できる。また、上記手段によれば、最終的に炭化珪素層中に取り込まれる不純物量は、あらかじめ珪素に添加した不純物量に一致するため、炭化珪素中の不純物量は珪素層形成時の不純物添加条件（たとえば、不純物の供給量や供給時間）によって、厳密に制御することが可能である。しかも、既に形成された炭化珪素に対する不純物の拡散係数は、珪素に対する拡散係数をはるかに下回るため、炭化珪素成長中のインナーディフュージョンなどにより不純物の濃度分布が乱れることも防げる。したがって、不純物の添加範囲は、あらかじめ形成する珪素層の厚さにより精密に制御することが可能である。これにより、例えば、厚さ $1\mu\text{m}$ 以上の領域にわたって第 8 の手段に規定されるような、極めて広い範囲の不純物濃度の炭化珪素を容易に得ることができる。これにより、半導体デバイスとして広い応用が可能になる。なお、上述の珪素層形成工程及び不純物添加工程は、いずれも、炭素原料の不存在下で行うことが重要である。炭素原料の不存在下であれば、不純物添加工程を珪素層形成工程と同時に進めてもよいし、珪素層形成工程の後に行ってもよい。いずれにしても、炭化工程は、珪素層形成工程及び不純物添加工程よりも後で行うことが必須である。その理由は以下の通りである。すなわち、珪素層が形成された基体上に炭素原料と不純物原料を同時に導入すると、不純物が添加されるよりも、炭化珪素が形成される方が優勢になる。これは、珪素表面の炭化は表面反応のために、不純物の拡散は時間の平方根に比例する現象であるため、炭化現象の方が短時間で完了するためである。それゆえ、炭素の存在下では十分な不純物添加はできない。さらに、基板表面には炭素原料が優先的に吸着するため、不純物原料が基板内部に拡散することが阻まれる。従って、十分な不純物を添加するためには、炭素原料の不存在下で不純物原料を珪素層の形成された基体導入する必要がある。なお、この場合、珪素原料と不純物原料とは同時に導入してもよい。そして、不純物元素が添加された珪素層が形成された後に、炭素原料を基体上に導入するようにすればよい。この炭化工程の際には、炭素原料と共に不純物原料が導入されていてもよい。これは不純物原料と炭素原料が同時に存在しても、炭化が優先的に起こると考えられるので、結果的に炭素原料が単独で導入された場合と同じとなるからである。また、炭化工程において、所定の範囲の流量比（炭素原料と珪素原料の付着係数比によって決まる）であれば、炭素原料と共に珪素原料が存在していてもかまわない。これは、その流量比の範囲の場合には、基板表面に炭素原料が吸着層を形成し、炭素原料と珪素原料を同時に供給してもそれ以上炭化珪素が形成されることがない状態にすることができるからである。気相又は液相から薄膜を析出する具体的手段としては、例えば、

化学的気相堆積（成長）法（CVD法）、分子線エピタキシー法（MBA法）、液相エピタキシー法（LPE法）等がある。基体としては、少なくとも表面に珪素、炭化珪素、TiC、サファイヤ等をもつものを用いることができる。添加する不純物としては、N, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Fe が挙げられる。このうち、アクセプターとしてP型半導体を形成するものとして、III族元素であるB, Al, Ga, Inが、ドナーとしてn型半導体を形成するものとして、V族元素であるN, P, As, Sbが、電子親和力の差により禁制帯に準位を形成し、電気抵抗を変化させるものとして、IV族元素であるSeが挙げられる。また、その他として深い準位を形成し、少数キャリアのライフタイムや抵抗率を変化させるものとしてZn, O, Au, V, Ge, Fe が挙げられる。上記不純物は、単独で使用しても、複数を同時に使用してもよい。例えば、同じタイプの不純物であっても、禁制帯中に形成する準位が異なり、温度に対する抵抗率の変化が異なるため、ある温度での抵抗率を調整したい場合、複数種の不純物を同時に添加する。例えば、上記のV族元素から任意の2つを選択し、これを同時に添加する。例えば、NとPを添加する。また、ドナーとアクセプターを同時に添加して、キャリアを補償することにより、抵抗率を増加させることができる。これにより、例えば、PINダイオードのi層を形成することができる。例えば、ドナーのNとアクセプターのBを同時に添加する。また、結晶成長中にどうしても入り込んでしまう不純物の性質を相殺するように調整してこれらを添加することにより、抵抗率の高い炭化珪素を形成することができる。珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程は、気相又は液相への原料の供給を制御することにより行うことができる。例えば、炭化珪素の原料に対して混入する不純物源の濃度比を変えたり、不純物を混入する時間を調節する。また、シラン系ガス又はジクロロシラン系のガスとしては、ジクロロシラン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、ヘキサクロロシラン等がある。また、不飽和炭化水素ガスとして、アセチレン、エチレン、プロパン等がある。これらの原料を用いることにより、炭化珪素の形成温度が低く、ガス流量比変化の許容幅が大きく、得られる炭化珪素の結晶性も良好なものとするることができる。第2の手段によって製造する場合には、反応時の基板等の基体の温度を $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ にする。反応温度が高すぎると、基体として珪素を用いた場合に珪素が解け出し、反応温度が低すぎると、反応速度が著しく遅くなるからである。また、第6の手段によれば、任意の濃度プロファイルを有

する不純物添加層形成が実現できる。また、この方法を用いた場合、不純物としては珪素中に拡散する不純物であれば一切の制約を受けずに用いることができる。第7の手段によれば、任意の濃度勾配を有するものを得ることができる。すなわち、従来得ることができなかったような急な濃度勾配、例えば、第9の手段に規定されるような急な濃度勾配を有するものも容易に得ることができる。第10の手段によれば、良好な炭化珪素が得られる。また、例えば、炭化珪素基板上に炭化珪素を形成した場合にはそのまま半導体用炭化珪素基板として利用できる。ここで、基体の炭化珪素としては、アチューソン法や昇華再結晶法で形成した炭化珪素も用いることができる。また、珪素の表面を炭化したものでもよい。この場合、基板としては、例えば、表面の結晶法線軸をわずかに傾けた基板（オフ角を導入した基板）を用いることができる。このような基板としては、表面法線軸を〔001〕から〔110〕方向にわずかに傾けた珪素（100）基板があげられる。また、基板として、表面に一方に平行に延びる複数の起伏を設けた基板を用いることもできる。例えば、（001）面で、ある基板表面に〔011〕方位に平行に延びる起伏を設けた珪素基板や、立方晶炭化珪素基板等が挙げられる。この場合、形成させる炭化珪素層の欠陥を低減することが可能になり、高品質な炭化珪素を得ることができる。第11の手段によれば、所望の均一な不純物濃度、あるいは、所望の厳密に制御された不純物濃度分布を有する炭化珪素半導体ウエハが得られる。基体の除去は、基板として例えば珪素基板を用いた場合には、基板上に炭化珪素層を形成した後に、基板をエッチング、切断による方法等で除去する。基板上に炭化珪素層を厚く形成した場合には、この形成した炭化珪素層をワイヤソー等の手段で切断、スライスしてウエハを得る。この場合、ウエハの直径が6インチの場合には、厚さを0.65mmとし、ウエハの直径が5インチの場合には、厚さを0.5mmとし、ウエハの直径が4インチ又は3インチの場合には、厚さを0.36mm程度とする。このような大面積で比較的厚い場合でも、ウエハ全体に正確に制御された不純物濃度を得ることができる。具体的には、直径4インチ以上においた面内全体の不純物濃度のばらつきを5%以下に、厚さ方向全体にわたる不純物濃度のばらつきを5%以下にできる。なお、ここで、不純物濃度のばらつき（%）は、不純物濃度のばらつき＝（最高濃度－最低濃度）／平均濃度×100（%）の式で求められる。さらには、不純物濃度勾配も第9の手段あるいは第14の手段に範囲で正確に制御して設けることができる。第12の手段によれば、不純物濃度をそれぞれ正確に制御したp-n接合が再現性よく得ることができ、ので、所望の半導体装置を歩留まり良く大量に製造することを可能にする。第13の手段によれば、種結晶として用いる炭化珪素の不純物濃度を適度に設定することにより、その

電気抵抗率を適切な値に制御し、これにより、結晶成長中におけるパーティクルの付着を防止することができ、結果として良質な炭化珪素インゴットを得ることが可能にする。第14の手段によれば、厚さ方向に濃度勾配を有する炭化珪素を厚さ方向に多数のスライス片に切断形成することにより、所望の濃度のスライス片を容易に得ることができる。これにより、半導体の内部電界の制御幅が広がり、半導体デバイスの動作特性を設計する上で極めて有利になる。第15の手段によれば、高速、高耐圧、高効率のパワー半導体等を得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】（実施例1）図1は実施例1にかかる炭化珪素製造方法を実施するためのCVD装置の概略構成を示す図、図2は実施例1にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。以下、図1、図2を参照しながら実施例1にかかる炭化珪素製造方法を説明し、あわせて、本発明の実施例にかかる炭化珪素を説明する。なお、この実施例は、珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しる後、炭化工程を行うようにした例である。

【0019】図1において、CVD装置10は、成膜室1内には、ガス導入パイプ2がその先端ノズル2aが成膜室1の中央部に位置するように略垂直に立てた状態に設けられ、このガス導入パイプ2の先端部には、プレート3とが取り付けられている。プレート3の下面には、このプレート3上に配置される基板4等を加熱するための加熱手段5が設けられている。なお、基板4は本発明における基体を構成するものである。ガス導入パイプ2のガス供給側は、成膜室1の外部に設けられ、バルブ2b、2c、2d、2eを介してそれぞれ、H₂ガス、N₂ガス、SiH₄ガス及びC₂H₂ガス供給源に接続されている。また、成膜室1には、排気パイプ6が接続され、この排気パイプ6が圧力調整バルブ7を介して図示しない排気ポンプ等に接続されて成膜室1内を排気できるようにになっている。

【0020】上述のCVD装置10は、公知のいわゆるコールドウォールタイプの減圧CVD装置であり、プレート3上に配置した基板4を加熱手段5によって適宜の温度に加熱し、排気パイプ6によって成膜室1内の排気を行うとともに、ガス導入パイプ2のノズル2aから、適宜のガスを供給し、成膜室1内に適宜の気相を形成することによって、基板4上に薄膜を成長させるものである。

【0021】上述の減圧CVD装置10によって、次のようにして、炭化珪素を製造する。ここで、基板4として、直径が6インチであり、結晶の〔001〕面が表面に現れる単結晶珪素基板を用いる。そして、前処理としてこの珪素基板表面を炭化し、基板上に成長させる炭化珪素層と珪素基板との間にバッファ層として薄い炭化珪素層を形成することにより、結晶性のよい炭化珪素層を成

長できるようにする。すなわち、排気パイプ6を通じて成膜室1内を排気し、バルブ2b及びバルブ2eを開いて、 H_2 ガスを200sccm、 C_2H_2 ガスを50sccmそれぞれを導入して、成膜室1内を100mTorrになるようにするとともに、加熱手段5によって基板4の温度を約1分間で1200℃まで加熱する。これによって、基板4の表面をあらかじめ炭化しておく。この処理が終了したら、バルブ2eを閉じて C_2H_2 ガスの導入を一旦止める。以後は、基板温度を維持したままで H_2 ガスを常時200sccm流しつづ、成膜室1内の圧力が60mTorrとなるように排気パイプ6を通じての圧力調整バルブ7による排気量をコントロールすることによって圧力調整を行いながら以下の成膜操作をする。

【0022】図2に示したように、まず、バルブ2cを開いて供給量30sccmで SiH_4 、 CH_4 ガスを5秒間供給する（珪素層の形成）。次に、バルブ2cを閉じて SiH_4 、 CH_4 ガス供給を止め、バルブ2dを開いて供給量50sccmで N_2 ガスを5秒間供給する（珪素層へのN（ドナー）添加）。次いで、バルブ2dを閉じて N_2 ガス供給を止め、バルブ2eを開いて供給量10sccmで C_2H_2 ガスを5秒間供給する（N添加された珪素層の炭化）。以上の一連の工程（珪素層の形成工程、珪素層へのN添加工程及びN添加された珪素層の炭化工程）を単位工程とすると、この単位工程を2000回繰り返す。これにより、基板4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素膜が形成される。

【0023】上記炭化珪素膜の成長に要した時間は8.3時間である。成長の結果、基板4（珪素基板）上には54 μ mの単結晶炭化珪素半導体膜が形成された。基板4（珪素基板）上に成長した炭化珪素中のN濃度をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、 $7.4 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが分かった。さらに、この炭化珪素の抵抗率は0.007 Ω cmであった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。

【0024】（実施例2）図3は実施例2にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図3を参照しながら実施例2にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法は、上述の実施例1の炭化珪素製造方法における単位工程が異なるほかはほぼ同一の構成を有するので、以下では、上記単位工程を中心説明し、共通する部分の説明は省略する。なお、この実施例は、珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うようにした例である。

【0025】図3に示したように、この実施例の単位工程は、まず、バルブ2cを開いて供給量30sccmで

SiH_4 、 CH_4 ガスを5秒間供給する（珪素層の形成）と同時に、バルブ2dを開いて供給量50sccmで N_2 ガスを5秒間供給する（珪素層へのN（ドナー）添加）。すなわち、 SiH_4 、 CH_4 ガスと N_2 ガスを同時に5秒間供給することによって、珪素層の形成と、珪素層へのN（ドナー）添加とを同時に行う。次いで、バルブ2c及びバルブ2dを閉じて SiH_4 、 CH_4 ガス及び N_2 ガスの供給を止め、バルブ2eを開いて供給量10sccmで C_2H_2 ガスを5秒間供給する（N添加された珪素層の炭化）。以上の単位工程を2000回繰り返す。これにより、基板4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素半導体膜が形成される。

【0026】炭化珪素の成長に要した時間は5.6時間である。成長の結果、基板4（珪素基板）上には54 μ mの単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、実施例1と同量の N_2 供給量であるにもかかわらず、炭化珪素中のN濃度は $7.4 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は0.007 Ω cmであった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。この実施例によれば、珪素層の堆積工程と珪素層への不純物添加工程が時間的に重なっても、分離しても、本発明の効果は変わらないことが明らかとなった。又、実施例1に比較して短い時間で同様の炭化珪素半導体が得られる。

【0027】（実施例3）図4は実施例3にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図4を参照しながら実施例3にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法も、上述の実施例1の炭化珪素製造方法における単位工程が異なるほかはほぼ同一の構成を有するので、以下では、上記単位工程を中心説明し、共通する部分の説明は省略する。なお、この実施例は、珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うようにした例である。

【0028】図4に示したように、この実施例の単位工程は、まず、バルブ2cを開いて供給量30sccmで SiH_4 、 CH_4 ガスを連続して供給する（珪素層の形成）と同時に、バルブ2dを開いて供給量50sccmで N_2 ガスを連続して供給する（珪素層へのN（ドナー）添加）。すなわち、 SiH_4 、 CH_4 ガスと N_2 ガスとを同時に継続して供給することによって、珪素層の形成と、珪素層へのN（ドナー）添加とを継続的に行う。次に、上記 SiH_4 、 CH_4 ガスと N_2 ガスとの供給開始時点から5秒経過後にバルブ2eを開いて供給量10sccmで C_2H_2 ガスを5秒間供給する（N添加された珪素層の炭化）。この場合、 C_2H_2 ガス供給時においても、上記S

i H₂ C l₂ ガスと N₂ ガスとの供給は継続する。

【0029】以上の単位工程を2000回繰り返す。これにより、基板4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素半導体膜が形成される。炭化珪素の成長に要した時間は5.6時間である。成長の結果、基板4（珪素基板）上には54μmの単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、実施例1と同量のN₂供給量であるにもかかわらず、炭化珪素中のN濃度は7.3×10¹⁰/cm³で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、7.2×10¹⁰/cm³であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は0.007Ωcmであった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。この実施例によれば、SiH₂Cl₂供給とN₂供給を連続し、C₂H₂供給を間欠的に行っても、実質的に炭化珪素中の不純物添加は、C₂H₂供給時（珪素層の炭化時）には起こっておらず、不純物添加過程と炭化過程が時間的に分離していることがわかる。また、この実施例によっても、実施例1に比較して短い時間でほぼ同様の炭化珪素半導体が得られる。また、この実施例によれば、他の実施例に比較してガス供給の制御を単純にできる。

【0030】（実施例4）次に、図5は実施例4にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図5を参照しながら実施例4にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法は、上述の実施例3の炭化珪素製造方法における単位工程において、N₂ガスを供給する代わりにB C l₃ガスを20sec供給することによって、珪素層に添加する不純物として、N（ドナー）の代わりに、B（アクセプター）を添加するようにした点、C₂H₂ガス供給量を5secとした点を除く外は実施例3と同じであるので、詳細説明は省略する。

【0031】炭化珪素の成長に要した時間は5.6時間である。成長の結果、基板4（珪素基板）上には54μmの単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中のB濃度をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、1.3×10¹⁰/cm³で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における正孔濃度をホール効果を用いて測定したところ、1.0×10¹⁰/cm³であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は0.01Ωcmであった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。

【0032】（実施例5）次に、図6は実施例5にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図6を参照しながら実施例5にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪

素製造方法は、上述の実施例3の炭化珪素製造方法における単位工程において、N₂ガスの供給量（f_n）を変えるときに、SiH₂Cl₂ガスとN₂ガスとの供給開始時点からC₂H₂ガスの供給を開始する時点間の時間（t_s）を変えて多数の炭化珪素半導体を成膜した外は実施例3と同じであるので、詳細説明は省略する。

【0033】図7はt_sとf_nを変化させて成膜した多数の炭化珪素半導体中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。図7に示されるように、電子濃度はt_sとf_nの双方に比例しており、その値は3×10¹⁰/cm³から1.8×10¹⁰/cm³のデバイス化が可能な範囲で高精度の制御が可能であることが判明した。さらに、t_sを10秒以上に延長することにより、さらに高い電子密度を達成でき得ることもわかる。

【0034】（実施例6）次に、基板4（単結晶珪素基板）上に、pn接合を有する半導体装置を形成する例を実施例6として掲げる。この実施例は、上述の実施例3の方法における単位工程を1000回行って基板4上にn型半導体を形成し、次に、実施例4の方法における単位工程を1000回行うことによって、上記n型半導体の上にp型半導体を形成して、基板4上にpn接合された厚さ54μmの炭化珪素半導体を形成するものである。形成時間は5.6時間である。成膜条件は、単位工程の回数を除いてはそれぞれ実施例3、4と同じである。

【0035】次に、基板4（単結晶珪素基板）をHFとHNO₃の混合溶液を用いて除去し、炭化珪素半導体の上面側（pタイプ側）と下面側（nタイプ側）にN₂の電極を蒸着する。次いで、上面、下面の電極に導線を接着し、直流電圧を印可しつつ、pn接合部の容量を測定した。印加電圧は-10Vから+10Vの直流であり、容量測定は1MHzの交流電圧（0.2V）を用いた。印加電圧に対する容量変化から、本方法にて形成されたpn接合部のビルトインポテンシャルは1.56Vであることが見出され、pn接合部の不純物濃度勾配が1.4×10¹⁰/cm³であることが算出された。次に、上部電極をマイナス側として下部電極をプラス側とし炭化珪素半導体内のpn接合に電圧を印可したところ、3Vで降伏現象が観測された。

【0036】（実施例7）この実施例は、上述の実施例の方法で製造した炭化珪素を種結晶に用いて、昇華再結晶法によって炭化珪素を製造する例である。以下説明する。まず、上述の実施例5の方法を用い、形成される炭化珪素の抵抗率が0.001Ωcmになるようにf_n又はt_sの値を設定して口径6インチの珪素基板上に口径6インチの立方晶炭化珪素の第1の種結晶を形成する。同様に、形成される炭化珪素の抵抗率が5.0Ωcmになるようにf_n又はt_sの値を設定して口径6インチの珪素基板上に口径6インチの立方晶炭化珪素の第2の種結晶を形成する。

【0037】次に、上記種結晶たる炭化珪素が形成された基板を黒鉛製のるつばに下向きに設置し、るつば下部に SiC パウダーを挿入し、パウダー温度を 2400℃、基板温度を 2000℃として SiC パウダーを昇華させ、基板上に SiC を再結晶化させた。この場合、基板表面とパウダー上部との間隔を 100mm とする。SiC の成長速度は 0.5mm/hr である。

【0038】10mm 成長後の表面を 500℃の熔融 KOH で 10 分エッチング処理し、表面のエッチピット密度を測定したところ、第 1 の種結晶（抵抗率が 0.001Ωcm）を用いた場合には、 $1.0/cm^2$ 以下であるのに対し、第 2 の種結晶（抵抗率が 50Ωcm）を用いた場合には、 $3500/cm^2$ となった。すなわち、抵抗率を著しく低く押さえることにより、昇華再結晶化におけるパーティクル（主として原料の炭化珪素粉）の静電気による付着を抑えることができ、欠陥濃度が著しく低い、口径 6 インチ、厚さ 10mm の高品位の立方晶炭化珪素インゴットが得られる。

【0039】次に、比較のために、同様の条件下で、市販の 6H-SiC（マイクロパイプ濃度 $100/cm^2$ 、口径 2 インチ、抵抗率 40Ωcm）を基板にして SiC を昇華再結晶化させたところ、表面のエッチピット密度は $1000/cm^2$ 、パーティクル数は $3000/cm^2$ であった。

【0040】以上のように、上記実施例によれば、と p-n 接合部において $10^{18}/cm^3$ を超える急峻な不純物濃度勾配が形成できる。また、上述の実施例 5 に示したように、不純物濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}/cm^3$ の範囲で制御良く変化し得ることから、濃度勾配も $10^{18}/cm^3$ から $10^{20}/cm^3$ の範囲で制御可能であることは自明であり、半導体デバイスで p-n 接合部において 3 から 10000V の広い範囲で降伏電圧を制御可能であることが明らかである。

【0041】以上、実施例に基づいて説明したように、本発明を用いると、広い範囲での不純物濃度制御および不純物濃度勾配制御が高精度で可能となり、半導体デバイスのビルトインポテンシャルや降伏電圧を高精度で制御することが可能となる。また、本発明の効果は不純物として N₁、BCl₃ を用いた場合に限られたものではなく、珪素に対して拡散し得る不純物であれば、一切の制限なく、本発明の効果が発現する。また、炭化珪素の原料としては、SiH₄・Cl₂ と C₂H₂ を用いたが、その他基板上に珪素を析出させる原料と、この珪素を炭化させ得る炭素源を組み合わせることにより、本発明の効果が発現する。

【0042】炭化珪素の成長温度としては 1200℃を用いたが、これも珪素源の分解ならびに珪素層の炭化が起り得る温度 900℃以上であれば、本発明の効果が発現し得る。炭化珪素成長時のガス供給時間に関しても本発明の実施例に限られるものではなく、所望の炭化珪

素膜厚を得るための必要なガス導入時間、ガス導入回数を選択することができる。炭化珪素の結晶相としても立方晶に限るものではなく、六方晶系や菱面体晶系の炭化珪素であっても、本発明の効果は何ら変わるものではない。

【0043】さらに、上述の実施例では、気相成長法による場合の例を掲げたが、本発明は、液相成長法にも適用できる。液相成長法による場合は、はじめに基板表面を Si 融液に接触させ、基板表面に Si 層を成長させた後、この Si 層を不純物雰囲気中に露出させ（例えば、不純物雰囲気中の気相や不純物を含んだ Si 融液）、Si 層中に不純物を拡散させ、次いで、不純物を含んだ Si 表面を炭化水素雰囲気中に露出させる。これにより、液相成長法によっても、気相成長法と同様の効果を与えることができる。また、上記実施例では、不純物濃度勾配を $1.4 \times 10^{18}/cm^3$ にした例を掲げたが、本発明の方法によれば、不純物濃度勾配を $1 \times 10^{18}/cm^3 \sim 4 \times 10^{20}/cm^3$ の範囲内で任意に選定することができることが確認されている。以下、本発明との比較のために、従来の製造方法の具体例を比較例として掲げる。

【0044】（比較例 1）この比較例は、実施例 1 における単位工程が異なるほかは実施例 1 と同様の成膜条件で成膜を行うものである。すなわち、図 8 に示すように、実施例 1 における単位工程を繰り返す代わりに、H₂・ガス、SiH₄・Cl₂・ガス、N₂・ガス及び C₂H₂・ガスを同時に連続して 60 分間供給することによって、炭化珪素形成と同時に不純物添加も行うようにしたものである。各ガスの供給量は、実施例 1 と同じである。

【0045】これにより、77μm の立方晶炭化珪素半導体膜を基板 4（単結晶珪素基板）上に得た。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物を SIMS（2 次イオン質量分析法）により測定した結果、炭化珪素中の N 濃度は $3.2 \times 10^{18}/cm^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の窒素における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $2.7 \times 10^{18}/cm^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は 0.42Ωcm であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも 8.2% であった。

【0046】この比較例 1 から、明らかなように、上述の実施例によれば、一旦基板上に珪素層を形成し、形成と同時に不純物を添加した後に、不純物を含んだ珪素層を炭化するようにしていることから、炭化珪素形成と同時に不純物を添加した場合に比べて、同量の不純物ガス導入量であっても不純物濃度は 3 桁以上高くなり、炭化珪素の抵抗率を著しく低減することが可能となる。

【0047】（比較例 2）この比較例は、上述の比較例 1 において、図 9 に示すように、N₂ ガスの供給の代わりに BCl₃ ガスを 20sccm 供給するようにしたほかは比較例 1 と同じである。これにより、珪素層に添加する不純物として、N（ドナー）の代わりに、B（アク

セプター)を添加するようにした点を除く外は比較例1と同じであるので、詳細説明は省略する。

【0048】これにより、 $7.7\mu\text{m}$ の立方晶炭化珪素膜を珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物をSIMS(2次イオン質量分析法)により測定した結果、炭化珪素中のB濃度は $2.2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における正孔濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は $1.74\Omega\cdot\text{cm}$ であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも8.2%であった。

【0049】この比較例2からも、明らかなように、上述の実施例によれば、一旦基板上に珪素層を形成し、形成と同時に不純物を添加した後に、不純物を含んだ珪素層を炭化するようにしていることから、炭化珪素形成と同時に不純物を添加した場合に比べて、同量の不純物ガス導入量であっても不純物濃度は3倍以上高くなり、炭化珪素の抵抗率を著しく低減することが可能となる。

【0050】(比較例3)次に、図10を参照しながら比較例3にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この比較例の炭化珪素製造方法は、上述の比較例1の炭化珪素製造方法における N_2 ガスの供給量(f_n)を変えて多数の炭化珪素半導体を成膜した外は比較例1と同じであるので、詳細説明は省略する。

【0051】図11は f_n を変化させて成膜した多数の炭化珪素半導体中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。図11に示されるように、電子濃度は f_n によって増加する傾向があるが、その関係は比例関係ではなく、 f_n の増加に伴い、電子濃度の増加傾向が鈍化する傾向にある。また、本比較例における電子濃度の可変範囲は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ から $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度であり、上述の実施例の場合に比較して狭く、半導体デバイスの製造には不十分である。

【0052】(比較例4)次に、基板4(単結晶珪素基板)上に、pn接合を有する半導体装置を形成する比較例を比較例4として掲げる。この比較例は、上述の比較例1の方法を30分行って基板4上にn型半導体を形成し、次に、比較例3の方法を30分行うことによって、上記n型半導体の上にp型半導体を形成して、基板4上にpn接合された厚さ $7.7\mu\text{m}$ の炭化珪素半導体を形成するものである。成膜条件は、成膜時間を除いてはそれぞれ比較例1、2と同じである。

【0053】次に、基板4(単結晶珪素基板)をHFと HNO_3 の混合溶液を用いて除去し、炭化珪素半導体の上面側(pタイプ側)と下面側(nタイプ側)にNiの電極を蒸着する。次いで、上面、下面の電極に導線を接着し、直流電圧を印加しつつ、pn接合部の容量を測定した。印加電圧は -10V から $+10\text{V}$ の直流であり、容量測定は 1MHz の交流電圧(0.2V)を用いた。

印加電圧に対する容量変化から、本方法にて形成されたpn接合部のビルトインポテンシャルは 0.92V であることが見出され、pn接合部の不純物濃度勾配が $4.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であることが算出された。次に、上部電極をマイナス側とし下部電極をプラス側とし炭化珪素内のpn接合に電圧を印加したところ、 124V で降伏現象が観測された。

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、基体に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素半導体を形成する炭化珪素製造方法において、基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、前記珪素層にN, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Feから選ばれる少なくとも1種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とするもので、これにより、不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物濃度範囲の狭き制限等を受けることなく、高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を得ているものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる炭化珪素製造方法を実施するためのCVD装置の概略構成を示す図である。

【図2】実施例1にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図3】実施例2にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図4】実施例3にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図5】実施例4にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図6】実施例5にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図7】 t_s と f_n を変化させて成膜した多数の炭化珪素中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。

【図8】比較例1にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図9】比較例2にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図10】比較例3にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

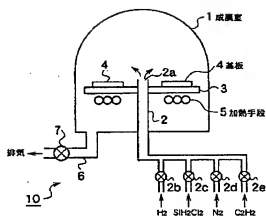
【図11】 f_n を変化させて成膜した多数の炭化珪素中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。

【図12】比較例4にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

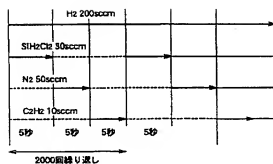
【符号の説明】

1…成膜室、2…ガス導入パイプ、3…プレート、4…基板、5…加熱手段、6…排気パイプ。

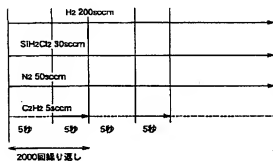
【図1】



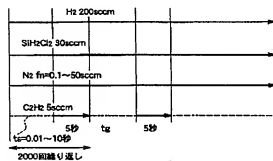
【図2】



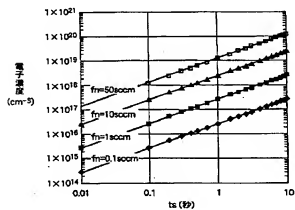
【図4】



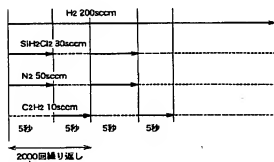
【図6】



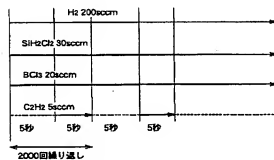
【図7】



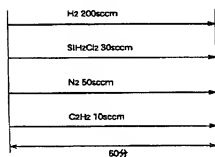
【図3】



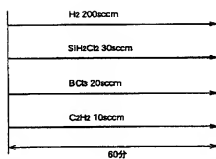
【図5】



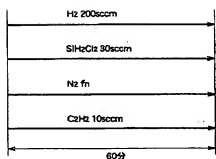
【図8】



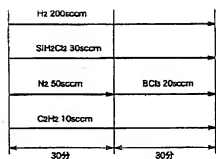
【図9】



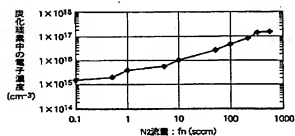
【図10】



【図12】



【図11】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE08 DB01 DB05 EB01
ED06
5F045 AA06 AB06 AC05 AC15 AD14
AD15 AD16 AD17 AD18 AE17
AF03 AF13 BB04 DA59 DP15
DP27 EK03 HA14
5F053 AA03 DD01 FF01 FF05 HH01
HH04 PP03 PP12 RR05